

- Solids.* **1991**, *1*, 173; L. A. Beresnev, S. A. Pikin, W. Hasse, *Condens. Matter News* **1992**, *1*, 13.
- [2] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065. Übersicht über Metallomesogene: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.
- [3] M. Marcos, J. L. Serrano, T. Sierra, M. J. Giménez, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1471.
- [4] M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711.
- [5] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 833.
- [6] D. Walba, M. B. Ros, N. A. Clark, R. Shao, M. G. Robinson, J.-Y. Liu, K. Johnson, D. Doroski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5471, zit. Lit.
- [7] J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbarán, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602.
- [8] P_s , τ_p und γ wurden gleichzeitig mit der Dreieckswellen-Methode [9] unter Benutzung von 10 μm dicken Zellen mit polyimidüberzogenen Indium-zinnoxid-Elektroden bestimmt. Für diese Messungen wurden 50 Hz-Felder mit Spannungsspitzen-Abständen von 30–40 V verwendet. Für die optischen Untersuchungen wurden dieselben Zellen und Proben benutzt unter Anwendung elektrischer Felder von 30 V.
- [9] a) K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L661; b) M. R. De la Fuente, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, J. Zubia, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 51.
- [10] R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys.* **1978**, *3*, 389; R. Halfon, E. N. Keller, E. Nachatiel, D. Davidov, C. Escher, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 354.
- [11] M. Dumon, H. T. Nguyen, M. Mauzac, C. Destrade, M. F. Achard, H. Gasparoux, *Macromolecules* **1990**, *23*, 355; H. Poths, A. Schonfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemensmeyer, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 351.
- [12] M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, T. Sierra, A. Ezcurra, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 285.
- [13] M. A. Pérez-Jubindo, A. Ezcurra, M. R. de la Fuente, C. Santamaría, J. Etxebarria, J. L. Serrano, M. Marcos, *Ferroelectrics* **1988**, *81*, 405.
- [14] Achiraler Wirt: 4-Hexyloxyphenyl-4'-decycloxybenzoat, K 62.5°C/SmC 78.2°C/SmA 84.5°C/N 90.5°C/L.

Untersuchung der Oberflächenstruktur der Zeolithe FAU und EMT mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie **

Von Viveka Alfredsson*, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki und Jan-Olov Bovin

Synthetische Zeolithe sind gemessen in Tonnen pro Jahr eines der Hauptprodukte der chemischen Industrie. Meist werden sie als Zusatz zu Waschmitteln verwendet. Künstlich hergestellte faujasitische Zeolithe werden in großem Umfang als Katalysatoren und als Absorbentien für Wasser oder organische Verbindungen eingesetzt; natürlich vorkommende Zeolithe werden in der Abwasseraufbereitung verwendet.

Der kubische Zeolith Faujasit (FAU) hat, abgesehen von seinem erst kürzlich entdeckten hexagonalen Polymorph

[*] V. Alfredsson, J.-O. Bovin
National Center for HREM, Inorganic Chemistry 2
Lund University

P. O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)
Telefax: Int. + 46/10-4525

T. Ohsuna
Department of Material Science, Iwaki Meisei University, Iwaki (Japan)
O. Terasaki
Department of Physics, Tohoku University, Aramaki Aoba, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council und vom Swedish Research Council for Engineering Sciences gefördert (V. A. und J.-O. B.). Wir danken M. W. Andersson, Manchester, und S. W. Carr, Unilever Research, für die Überlassung der EMT-Probe und A. Carlsson, Lund, für Hilfe bei der Computergraphik. T. O. dankt Prof. D. Watanabe, Iwaki, O. T. Prof. S. Andersson, Lund, für ihre Unterstützung. Wir danken dem National Center for Electron Microscopy, Lawrence Berkeley Laboratory, und dem US Department of Energy für die Überlassung der Computerprogramme NCEMSS und IFTOOL und A. Fogden, Lund, für seine Hilfe bei der Erstellung des Textes.

(EMT), die offenste Gerüststruktur aller Zeolithe, vernachlässigt man einmal gewisse Aluminophosphate, die ein Gerüst mit noch geringerer Dichte haben. FAU ist aus Sodalithkäfigen (gekäpften Oktaedern) aufgebaut, die über Doppel-Sechserringe dreidimensional verknüpft sind^[1]. Durch Punktspiegelung dieser Sodalithkäfige in vier Richtungen entstehen „Superkäfige“ mit einem Durchmesser von 13 Å. Zwischen ihnen verlaufen in [110]-Richtung Kanäle. FAU kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstanten von 24.7 Å^[2]. In der eng verwandten Struktur von EMT (Raumgruppe $P6_3/mmc$, $a = 17.3$ Å, $c = 28.8$ Å)^[2] sind die Doppel-Sechserringe spiegelsymmetrisch entlang der c -Achse angeordnet. Dadurch entstehen zwei verschiedene Hohlräume – ein größerer als der kubische Superkäfig und ein kleinerer, elliptischer. Erst kürzlich ist es gelungen, den hexagonalen Polytyp, bisher nur als hypothetische „Breck's structure six“ (BSS) bekannt^[1, 3], mit Kronenethern als Templanten zu synthetisieren^[4]. Verwachsungen der zwei polymorphen Strukturen wurden ebenfalls beobachtet: Bei der Polyverzwillingung von FAU entsteht lokal EMT^[5], und bei der Synthese beider Strukturen mit Kronenethern kann die Kristallisation in Richtung EMT oder FAU gesteuert werden^[6]. FAU entsteht dann bei der punktsymmetrischen Verknüpfung von Schichtpaketen der Faujasit-Struktur (Abb. 1), EMT bei der spiegelsymmetrischen Verknüpfung.

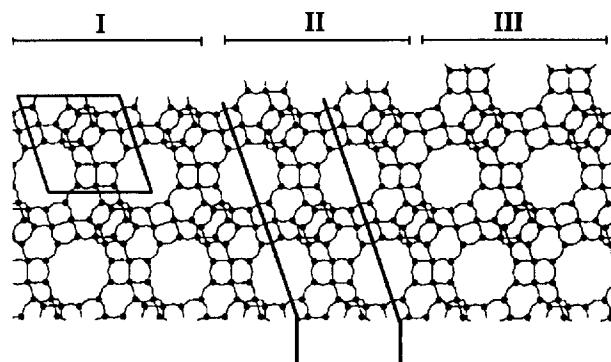


Abb. 1. Projektion der FAU-Struktur entlang [110]. Si-Atome als schwarze, ausgefüllte Kreise, Si-O-Si-Bindungen als gebogene Linien. Ein FAU-Schichtpaket sei definitionsgemäß der Bereich zwischen den zwei halbfett gezeichneten Linien. In der hexagonalen EMT-Struktur sind die Schichtpakete spiegelsymmetrisch angeordnet. Am oberen Rand ist angedeutet, welche drei Strukturmodelle in den Computersimulationen angenommen wurden. Der Rhombus markiert die mögliche Flächenwachstumseinheit an der Stufe.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) liefert ein direktes Abbild von Kristallstrukturen und ihren Defekten oder lokalen Abweichungen. Daher ist diese Methode unverzichtbar zur Aufklärung von Verwachsungen. HRTEM-Untersuchungen konnten bisher nur an Si-reicherem Zeolithen durchgeführt werden. Meist zersetzen sich nämlich die Zeolithstrukturen im Elektronenstrahl recht schnell; als kritischer Faktor gilt der Wassergehalt des Gerüstes, der wiederum vom Aluminiumgehalt abhängig ist^[7]. Daher sind hydrophobe Zeolithe wie ultrastabiler Zeolith Y (USY) und Silicalith gewöhnlich besser für HRTEM-Untersuchungen geeignet. Jedoch waren die hier untersuchten NaY-Zeolithe (FAU) ($\text{Si}/\text{Al} = 2.8$), d. h. solche, die noch ihre ursprüngliche Form haben, stabil genug, um zum ersten Mal Abbildungen der atomaren Struktur einer sauberen Oberfläche zu erhalten. Wir führen das auf die gute Kristallinität der Proben zurück. Unsere Kristalle wiesen nahezu keine Defekte auf außer den Zwillingsebenen im FAU, die ja Verwachsungen dünner Schichtpakete der hexagonalen Struk-

tur (EMT) entsprechen. Auch die Oberflächen waren sauber, scharf begrenzt und frei von Verunreinigungen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, unbehandelte Zeolithe zu untersuchen, was natürlich ein großer Fortschritt ist.

Die Zeolithkristalle wurden in Wasser oder Aceton dispergiert und auf einen durchlöcherten Kohlenstoff-Film gebracht. Die Kristalle wurden nicht gemahlen, so daß die HRTEM-Aufnahmen die Oberflächen so zeigen, wie sie bei der Synthese oder nach der Hydrothermalbehandlung (USY) entstehen. Das Si/Al-Verhältnis betrug 2.8 für die FAU-Proben und 3.1 für die EMT-Proben. Die HRTEM-Bilder wurden mit einem JEM-4000EX-Elektronenmikroskop bei 400 keV aufgenommen. Dieses Gerät hat eine sphärische Aberrationskonstante von 1.0 nm und eine Auflösung von 1.6 Å. Die Focussierung auch bei sehr niedriger Elektronenstrahlintensität gelang durch Verwendung einer Fernsehkamera (Gatan 622) mit Bildverstärker. Die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur von FAU diente uns als Ausgangsbasis zur Erzeugung der verschiedenen Modelle der {111}-Oberflächen. Benutzt wurde dazu das Programm IFTOOL (R. Kilaas, Berkeley, persönliche Mitteilung). Die Bildsimulationen wurden mit dem Programm NCEMSS^[8] durchgeführt; die optischen Parameter des Mikroskops wurden bei den Rechnungen berücksichtigt.

Die Morphologie der untersuchten FAU-Kristalle ist fast ausschließlich durch die {111}-Flächen bestimmt. Nur an deren Schnittpunkten sieht man manchmal andere, jedoch schlecht definierte Flächen. Die Kristalle sind oft keilförmig, wobei sich an dem dünneren Ende vier {111}-Flächen schneiden. Diese Spitze, die einer Oktaederecke entspricht, ist bei allen Kristallen abgerundet. Die Partikel sind bis zum äußersten Rand kristallin. Es ist bekannt, daß sich die Form von Zeolithkristallen verändern kann, wenn sie durch Bestrahlung amorph werden^[9], dies ist hier jedoch nicht der Fall.

Die experimentellen HRTEM-Bilder ähneln sehr stark den Kristall- und Oberflächenstrukturmodellen in Abbildung 1. Blickt man in [110]-Richtung, so erkennt man eine Schar von Kanälen in der FAU-Struktur parallel zum Elektronenstrahl. Zwischen den großen Kanälen, erkennbar als große, weiße Flecken (z.B. in Abb. 2), sieht man drei kleinere, weiße Punkte. Dies sind die kleineren Kanäle im Gerüst

Kanäle sind Artefakte, da die Objektivlinse Reflexe mit kleinen Beugungsvektoren nur unzureichend überträgt^[10, 11].

Die {111}-Oberflächen der hier untersuchten FAU-Kristalle schließen immer gleichartig ab, und zwar so, daß die großen Kanäle in der Mitte angeschnitten sind, was auf dem Bild wie der gezähnte Rand einer Briefmarke aussieht. Die wahrscheinlichste Oberflächenstruktur wurde nun durch Vergleich der HRTEM-Aufnahmen mit den Computersimulationen der drei Oberflächenmodelle (Abb. 1) ermittelt. In allen Modellen tritt die gleiche Zahl nicht abgesättigter („dangling“) Bindungen auf, die alle mit einem Sauerstoffatom enden. Aufgrund ihres geringen Streuvermögens wurden die Wasserstoffatome der terminalen OH-Gruppen^[11] in den Rechnungen ignoriert. Die Struktur schließt in den drei Oberflächenmodellen folgendermaßen ab:

- 1) mit einem angeschnittenen Sodalithkäfig (Modell I),
- 2) mit einem abgeschlossenen Sodalithkäfig (Modell II),
- 3) mit einem abgeschlossenen Doppel-Sechsring (Modell III).

Die computersimulierten HRTEM-Bilder wurden für Kristalldicken von 50 und 200 Å und Objektivbrennweiten von 0 bis ~ 900 Å (unter Unschärfebedingung) in 100-Å-Schritten berechnet. Die besten Simulationen sind in den Abbildungen 2 und 3 in die experimentellen Aufnahmen eingefügt.

Die Abbildungen 2a und b sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei verschiedenen Bereichen der gleichen {111}-Fläche eines FAU-Kristalls. Durch seine Keilform sind die Brennweiten ungleich, auch ist der Winkel, den Kristall und Träger einschließen, nicht bekannt. Die unterschiedliche Kristalldicke hat wenig Einfluß, solange sie 200 Å nicht übersteigt. Für diesen Kristall paßte das Oberflächenmodell I am besten, obwohl zwischen diesem und dem Modell II mit dem abgeschlossenen Sodalithkäfig nur schwer zu unterscheiden war. Modell III konnte leicht ausgeschlossen werden, denn die Oberfläche in diesem Modell hat typischerweise zwei Arten von Vertiefungen: erstens halbkugelförmig des Superkäfigs mit ausschließlich abgesättigten SiO₄-Einheiten an der Oberfläche und einem Durchmesser von 13 Å, genau passend für einen Cluster aus 55 Metallatomen, und zweitens Vertiefungen, die mit 6.2 Å Durchmesser signifikant kleiner sind und einem halben Sodalithkäfig, umrandet von sechs „dangling“ SiOH-Gruppen, entsprechen.

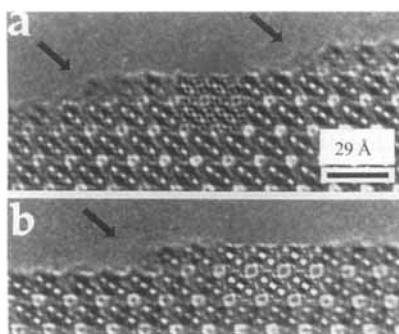


Abb. 2. HRTEM-Aufnahmen des Oberflächenprofils der {111}-Fläche eines FAU-Kristalls (NaY), Elektronenstrahl parallel [110]. a) Aufnahme einer Fläche mit zwei Stufen, jeweils 14.3 Å hoch, nahe der Oktaederspitze des Kristalls. Eingeschoben ist ein simuliertes Bild von Modell I (vgl. Abb. 1) für eine Brennweite von ~ 900 Å und eine Kristalldicke von 50 Å. b) Stufe auf der gleichen {111}-Fläche. Eingeschoben ist ein simuliertes Bild von Modell I für eine Brennweite von ~ 700 Å und eine Kristalldicke von 50 Å.

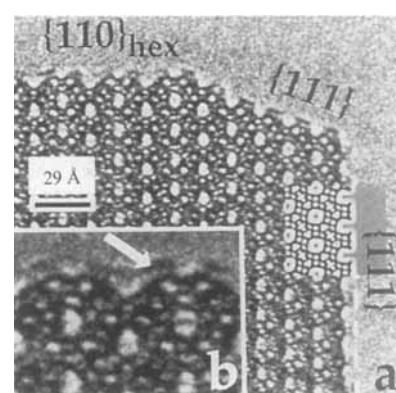


Abb. 3. Oberflächenprofil entlang [110] eines EMT-Kristalls mit FAU-Verwachsung (rechts). Eingeschoben ist ein simuliertes Bild von Modell III für eine Brennweite von ~ 700 Å und eine Kristalldicke von 200 Å. Die Vergrößerung der {110}_{hex}-Fläche zeigt deutlich (Pfeil) den Kontrast, der wie auf der {111}-Fläche von den Si-O-Doppel-Sechsringen herrührt.

(Abb. 1). Der mittlere Punkt entspricht einer Projektion von drei Si-O-Viererringen, die anderen beiden gehören zu Si-O-Sechsringen. Die dunklen Flecken in der Mitte der großen

Abbildung 3a zeigt einen Kristall mit einer Verwachsung zwischen dem hexagonalen Zeolith EMT und FAU, seinem kubischen Gegenstück. Die rechte Seite des Kristalls ist FAU.

Wie schon beim FAU in Abbildung 2 ist auch hier die Oberfläche sauber und frei von Verunreinigungen. EMT-Kristalle sind plättchenförmig – unser Exemplar wurde hochkant abgebildet, der Projektionsabstand ist also groß (einige Hundert Å). Die eingefügte Simulation wurde für eine Kristalldicke von 200 Å berechnet. Durch Vergleich des für eine Brennweite von – 700 Å berechneten Bildes mit dem experimentellen wird deutlich, daß die Struktur der {111}-Oberfläche auf der FAU-Seite (rechts) Modell III (vgl. Abb. 1) entspricht. Abgeschlossene Doppel-Sechserringe, ein gemeinsames Merkmal der Modelle III und I, tauchen an der {110}_{hex}-Oberfläche (horizontale Kante in Abb. 3b) auf. Da die EMT-Struktur durch eine chemische Verzwilligung^[12] von elementarzellenbreiten FAU-Schichtpaketen (in Abb. 1 gekennzeichnet) über Ebenenspiegelung entsteht, kann man erwarten, daß ihre {110}_{hex}-Oberfläche auch aus elementarzellenbreiten {111}_{cub}-Flächen zusammengesetzt ist. So ist es auch in Abbildung 3b. Die {110}_{hex}-Oberfläche schließt hier mit SiO-Doppel-Sechsringen ab.

Die {111}-Oberflächenstrukturen sehen dagegen anders aus, wie die Abbildungen 2 und 3a zeigen. In letzterer gibt es zwar die große Mulde des Superkäfigs, dennoch ist der Soda-lithkäfig jetzt geschlossen. Hier ist der Superkäfig vollständiger und die Oberfläche rauher. Diese Unterschiede zwischen den beiden Proben führen wir auf die Präparationsmethoden zurück. Die EMT-Probe wurde mit Kronenethern als Templatens hergestellt^[4], der FAU-Kristall aber durch konventionelle Hydrothermalsynthese. Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der rauen {111}-Oberfläche des EMT-Kristalls liegt darin, daß Kronenethermoleküle an der Wachstumsfläche adsorbiert werden und bei Einlagerung in den Kristall eher abgeschlossene Käfige entstehen lassen.

In mehreren Fällen fanden wir Stufen auf der {111}-Oberfläche der FAU-Kristalle (vgl. Abb. 2a und b). Diese Stufen befinden sich an den Enden von Kristallwachstumsflächen, was vermuten läßt, daß das Kristallwachstum an der {111}-Fläche erfolgte, Schicht für Schicht und mit hoher Geschwindigkeit. In der Richtung senkrecht dazu ist die Wachstumsgeschwindigkeit relativ niedrig. Also werden auch die {111}-Flächen in der Morphologie dominieren und zu einem oktaedrischen Habitus führen, was die HRTEM-Aufnahmen bestätigen. Die Höhe der Stufen entspricht der Gitterkonstante in dieser Richtung (14.3 Å). In Abbildung 2 kontrastieren die drei sichtbaren Stufen unterschiedlich stark mit ihrer Umgebung, wobei sich die linke Stufe in Abbildung 2a deutlich von den beiden anderen abhebt. Sie befindet sich nahe der Spitze des oktaedrischen Kristalls und umfaßt zwei nicht abgeschlossene Reihen der in Abbildung 1 als Rhombus markierten Einheit, die drei der kleineren Kanäle enthält (die drei weißen Punkte im HRTEM-Bild). Das Bild entsteht bei der Projektion der oberen {111}-Dreiecksfläche des Kristalls. Die rechte Stufe in Abbildung 2a zeigt nur eine nicht abgeschlossene Einheit mit kleinen Kanälen, aber mit fast gleicher Kontraststärke wie die benachbarte, ein Hinweis darauf, daß die Reihe sich fast über die ganze Oberfläche erstreckt. Der Kontrast der dritten Stufe (Abb. 2b) ist deutlich schwächer, also erscheint in dieser Projektion die Reihe der Einheiten kürzer. Ähnliche Stufen, die von unvollständigen {110}-Flächen herrühren, wurden mit HRTEM auch bei EMT gefunden^[13].

USY, die ultrastabile Form von FAU, erhielten wir durch einige Nachbehandlungen. Die Standardmethode zur Herstellung einer siliciumreichen Form von Zeolith Y ist die Hydrothermalbehandlung. Zuerst wird Na^+ gegen NH_4^+ ausgetauscht, dann wird der Zeolith im Wasserdampf erhitzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses, um das Aluminium so gut wie möglich zu entfernen, wird der Zeolith in Säure gelaugt, um verbliebene Aluminiumverbin-

dungen aus den Kanälen zu entfernen. Durch diese Behandlung entstehen im Gerüst „Mesoporen“. Man nimmt an, daß es sich dabei um große Hohlräume handelt. Die HRTEM-Aufnahmen der USY-Oberflächen unterscheiden sich von denen des NaY (vgl. Abb. 2), obwohl die gemittelten Bilder, wie sie die Röntgenstrukturanalyse ergibt, ebenso wie der Kristallhabitus gleich scheinen. Im Falle von USY haben wir niemals wie bei NaY-Zeolithen saubere Ränder finden können, sondern die Kristalle sind immer vollständig von einer dünnen amorphen Schicht (Abb. 4) umgeben. Amorphisie-

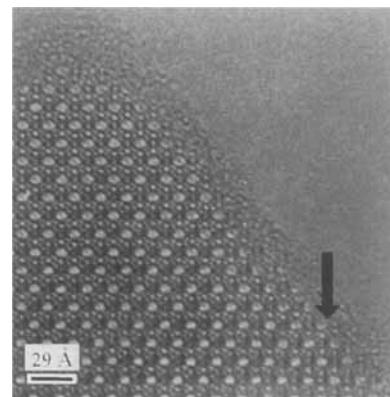


Abb. 4. HRTEM-Aufnahmen der Spitze eines oktaedrischen USY-Kristalls (desaluminierter FAU-Zeolith); Elektronenstrahl parallel [10]. Die {111}-Fläche ist, wahrscheinlich ebenso wie der gesamte Kristall, von einer dünnen, ca. 25 Å starken, amorphen Schicht überzogen. Der Pfeil deutet an, wo sich vor der Desaluminierung vermutlich eine Stufe auf der {111}-Oberfläche befand.

nung durch Strahlenschäden schließen wir aus, da wir die Schicht auch finden, wenn der restliche Kristall völlig unbeschädigt ist. Wir haben auch USY-Kristalle untersucht, die im Elektronenstrahl stabiler waren als aluminiumhaltige Zeolithe. Unter der amorphen Schicht erscheinen die gleichen Stufen (Pfeil in Abb. 4) wie auf der FAU-Oberfläche (Abb. 2). Das spricht dafür, daß während der Desaluminierung keine signifikanten Veränderungen in der Gesamtstruktur auftreten und daß das amorphe Material aus den Partikeln selber (möglicherweise aus den Mesoporen) und nicht von der Oberfläche stammt. Eine andere Erklärung wäre eine Zersetzung des Kristalls durch die Desaluminierung, die an der Oberfläche beginnt und Schicht für Schicht nach innen fortschreitet, ein „negatives“ Wachstum sozusagen.

Eingegangen am 23. Januar 1993 [Z 5824]

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [2] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Structure Commission of the International Zeolite Association, Butterworths-Heinemann, Stoneham, 1992.
- [3] P. B. Moore, J. V. Smith, *Mineral. Mag.* **1964**, *34*, 1008–1014.
- [4] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
- [5] M. Audier, J. M. Thomas, J. Klinowski, D. A. Jefferson, L. A. Bursill, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 581–584.
- [6] M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prebin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660–1664.
- [7] L. A. Bursill, J. M. Thomas, K. J. Rao, *Nature* **1981**, *289*, 157–158.
- [8] R. Kilaas, *Proc. Annu. Meet. Electron Microsc. Soc. Am.* **1987**, *45*, 66–67.
- [9] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Ultramicroscopy* **1987**, *23*, 411–420.
- [10] V. Alfredsson, O. Terasaki, J.-O. Bovin, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [11] R. Csencsits, R. Gronsky, *Ultramicroscopy* **1987**, *23*, 421–432.
- [12] S. Andersson, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 92–101.
- [13] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Andersson, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 452–458.